

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102012902044697A1

Publication Date

20131024

Applicant

SAES GETTERS S.P.A.

Title

METODO E DISPOSITIVO RIGENERABILE DI PURIFICAZIONE A
TEMPERATURA AMBIENTE PER MONOSSIDO DI DIAZOTO.

METODO E DISPOSITIVO RIGENERABILE DI PURIFICAZIONE A TEMPERATURA AMBIENTE PER MONOSSIDO DI DIAZOTO

La presente invenzione riguarda un metodo di purificazione a temperatura
5 ambiente e ad un sistema di purificazione rigenerabile a temperatura ambiente per monossido di diazoto.

Il monossido di diazoto ha molti usi industriali che richiedono un accurato controllo dei livelli di impurezze in questo gas, tra i più impegnativi vi sono i processi di fabbricazione di semiconduttori come la deposizione chimica da fase vapore, le
10 ossidazioni selettive come per esempio nella produzione dei display, ed il processo rapido di ossiniturazione termica per la fabbricazione di condensatori a metallo ossido semiconduttore (MOS).

In tutte queste applicazioni, impurezze quali H_2O , CO_2 , CO e simili giocano un ruolo deleterio degradando e interferendo con le caratteristiche e le prestazioni del
15 dispositivo / componente in cui N_2O viene usato come gas di processo.

Tra le impurezze più critiche vi è CO_2 , che non è facilmente ed efficacemente rimovibile mediante i processi standard di distillazione industriale, come quelli descritti nella domanda di brevetto europeo EP 0636576, a causa della vicinanza dei valori delle temperature di condensazione di CO_2 e N_2O . Per questo motivo, gli impianti di
20 separazione non sono adeguati per raggiungere un livello sufficiente di purezza per N_2O di grado industriale, per quanto riguarda il contenuto di CO_2 .

Nel contesto dell'uso industriale di monossido di diazoto purificato, è importante disporre di un purificatore in grado di funzionare normalmente a temperatura ambiente e anche di essere rigenerato, in modo da aumentare la durata del purificatore.

25 Per un processo di purificazione di N_2O è di fondamentale importanza sviluppare una soluzione in grado di conseguire una capacità sufficientemente elevata, in modo da evitare l'uso di una quantità eccessiva di mezzi di depurazione che sarebbe svantaggiosa sia a causa dei costi associati, sia per il volume occupato da un sistema di depurazione che utilizza tali mezzi. Inoltre, un'elevata capacità evita la necessità di ricorrere al
30 processo di rigenerazione con eccessiva frequenza. Un obiettivo di capacità adeguata per il materiale di purificazione è di 0,5 l/l o superiore. L'unità litro/litri indica la

capacità di un dato volume (espresso in litri) dei mezzi di purificazione di rimuovere un volume di impurezze gassose espresso in litri standard (misurata a pressione atmosferica e a 0°C).

5 Tale processo presenterebbe dei vantaggi rispetto ai processi di purificazione di monossido di diazoto noti, che richiedono mezzi di raffreddamento per raggiungere livelli di efficienza, come per esempio quello descritto nel brevetto US 7314506, comprendente una purificazione criogenica di vari flussi gassosi, tra cui monossido di diazoto, con materiali diversi.

10 Scopo della presente invenzione è un metodo migliorato per la purificazione di N_2O comprendente l'alimentazione di un flusso gassoso di N_2O ad un contenitore avente una entrata ed una uscita, detto contenitore essendo almeno parzialmente riempito con un materiale di purificazione comprendente ossido di nichel e opzionalmente nichel elementare, in cui il rapporto in peso tra detto ossido di nichel e detto nichel elementare opzionale è uguale o superiore a 3 ed in cui la superficie di detto
15 ossido di nichel e detto nichel elementare opzionale è uguale o superiore a $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

Il contenitore utilizzato nel metodo secondo la presente invenzione è un contenitore ermeticamente sigillato, normalmente in metallo. Tipicamente detto contenitore è realizzato in acciaio inossidabile. La porzione del contenitore contenente il materiale di purificazione è definita come la porzione attiva del contenitore che delimita
20 un volume interno di detta porzione attiva. Questa porzione è generalmente delimitata da mezzi di ritegno come filtri per particelle.

Nel seguito con il termine mezzi o materiale di purificazione si farà sempre riferimento ad un materiale con le caratteristiche sopra descritte in termini di rapporto in peso ed area superficiale di NiO / Ni .

25 Preferibilmente, il materiale di purificazione utilizzato nel metodo secondo la presente invenzione ha una superficie di almeno $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ ed il rapporto in peso di NiO/Ni è uguale o superiore a 5.

In una particolare forma realizzativa, il materiale di purificazione è essenzialmente completamente ossidato, in altre parole, esso consiste essenzialmente di
30 NiO (e cioè, la frazione in peso di Ni rispetto a NiO è inferiore al 5%).

Va sottolineato che il materiale di purificazione secondo la presente invenzione

può contenere altri elementi, come la silice amorfa, in funzione di supporto per NiO e Ni e quindi per consentire una area superficiale superiore per il materiale.

Preferibilmente, il metodo secondo la presente invenzione viene effettuato a temperatura ambiente.

5 Gli inventori hanno sorprendentemente trovato che, quando l'impurezza bersaglio è CO₂ in N₂O come gas matrice, è possibile utilizzare nichel ossidato (o più precisamente un mezzo ad area superficiale elevata a base di nichel ossidato dove la frazione NiO è preponderante rispetto al nichel elementare) come un mezzo di purificazione efficiente a temperatura ambiente, e più specificamente test effettuati su
10 questo materiale hanno dimostrato che la capacità è costantemente superiore a 0,5 l/l, e che questo materiale è completamente rigenerabile, soddisfa entrambi i requisiti in termini di capacità e durata media.

Questa soluzione è l'opposto di quella descritta nel brevetto USA 6.436.352 a nome del richiedente, riguardante l'uso del nichel elementare per eliminare il monossido
15 di carbonio da un flusso di idrogeno. Va sottolineato che il comportamento in termini di capacità e di efficienza verso le impurezze da eliminare e in una certa misura la compatibilità verso la matrice gassosa non è prevedibile, come dimostra il sopra citato brevetto. Più specificamente, la soluzione descritta nel brevetto US 6.436.352 pone problemi di gestione per quanto riguarda il comportamento esotermico quando il
20 materiale viene esposto a N₂O.

Il metodo per la purificazione di monossido di diazoto secondo la presente invenzione può prevedere l'utilizzo di più di un materiale per rimuovere anche altre impurezze. Come esempio non limitativo, per la rimozione dell'umidità possono essere utilizzati setacci molecolari.

25 In un suo secondo aspetto l'invenzione è inerente ad un purificatore per N₂O a temperatura ambiente rigenerabile comprendente un contenitore avente una entrata ed una uscita, una porzione attiva almeno parzialmente riempita con un materiale di purificazione comprendente ossido di nichel e facoltativamente nichel elementare, in cui il rapporto in peso tra detto ossido di nichel e detto nichel elementare opzionale è uguale
30 o superiore a 3 e la superficie di detto ossido di nichel e detto nichel elementare opzionale è uguale o superiore a 50 m²/g.

Con purificatore a temperatura ambiente si intende che il purificatore non comprende alcun mezzo attivo per diminuire la temperatura, mentre sono presenti mezzi di riscaldamento e di controllo della temperatura, come per esempio termocoppie, per eseguire e controllare il processo di rigenerazione.

- 5 Preferibilmente, nel purificatore secondo la presente invenzione detto rapporto in peso tra detto ossido di nichel e detto nichel elementare opzionale è uguale o superiore a 5 e la superficie di detto ossido di nichel e detto nichel elementare opzionale è uguale o superiore a $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

- 10 Il contenitore del purificatore secondo la presente invenzione è un contenitore ermeticamente sigillato, normalmente in metallo. Tipicamente detto contenitore è realizzato in acciaio inossidabile. La porzione del contenitore contenente il materiale di purificazione è definita come la porzione attiva del contenitore che delimita un volume interno di detta porzione attiva. Questa porzione è generalmente delimitata da mezzi di ritegno come filtri per particelle.

- 15 Nel contenitore del purificatore secondo la presente invenzione, la porzione attiva delimita un volume avente una lunghezza L ed una larghezza W . Tipicamente, il rapporto tra detta lunghezza e detta larghezza è almeno 1 al fine di garantire un tempo di contatto sufficiente tra il gas da purificare e il materiale di purificazione. Preferibilmente tale rapporto non è superiore a 15 al fine di evitare una eccessiva caduta
20 di pressione causata dal mezzo di purificazione. Più preferibilmente, detto rapporto L/W tra detta lunghezza e detta larghezza è compreso tra 1 e 15.

- Inoltre, a seconda dei flussi di gas di monossido di diazoto e delle purezze richieste il contenitore ermeticamente chiuso può avere volumi diversi, senza pregiudizio dei suddetti limiti dimensionali sul rapporto lunghezza/larghezza della
25 porzione attiva del contenitore, in modo da accogliere differenti quantità di mezzi purificazione di N_2O a base di nichel.

In particolare, si preferisce avere sistemi in cui il rapporto tra la misura del volume della porzione attiva (espressa in litri) e il flusso di N_2O (espressa in m^3/ora) è compreso tra 0,2 e 4 litri/ m^3/ora .

- 30 In una forma realizzativa della presente invenzione, la porzione attiva del purificatore è completamente riempita con i mezzi di purificazione di N_2O a base di

nickel, quando l'impurezza bersaglio è essenzialmente e principalmente CO₂. Questo è tipicamente il caso in cui il sistema di purificazione viene utilizzato a monte o a valle di altri sistemi di purificazione, quali, come esempi non limitativi, torri di distillazione e/o sistemi di rimozione dell'acqua.

5 In una forma realizzativa alternativa il contenitore ermetico del purificatore contiene anche altri materiali di purificazione; questo è il caso tipico in cui il sistema di purificazione viene installato dopo l'erogatore principale di gas e nel sistema di distribuzione del gas.

10 In considerazione di queste due forme di realizzazione differenti, il mezzo di purificazione di N₂O a base di nickel riempie almeno il 30% del volume della porzione attiva del contenitore ermeticamente chiuso del purificatore, preferibilmente almeno il 60% di detto volume attivo.

15 Inoltre, è particolarmente vantaggioso avere sistemi di purificazione comprendenti almeno due contenitori del purificatore contenenti il mezzo di purificazione di N₂O a base di nickel, e un condotto adatto per il gas ed i suoi comandi automatici, per scegliere selettivamente il contenitore di N₂O per la purificazione di gas, in modo che non vi sia interruzione di flusso di N₂O purificato a causa dell'operazione di rigenerazione del purificatore. Tali sistemi, la loro realizzazione e varianti, non sono descritti in dettaglio in quanto fanno parte della conoscenza comunemente posseduta da una persona esperta
20 del settore.

 L'operazione di rigenerazione viene effettuata facendo passare un gas inerte, preferibilmente azoto, mentre il contenitore del purificatore viene riscaldato. Non ci sono particolari vincoli sul flusso di azoto. Per contenitori la cui porzione attiva è di 10 litri, detto flusso di azoto è vantaggiosamente compreso tra 0,5 e 5 m³/ora. Più in
25 generale tale intervallo varia linearmente con il volume del contenitore. Più critiche sono le temperature del processo di rigenerazione. In particolare la temperatura deve essere compresa tra 150 e 300 ° C per un tempo di rigenerazione utile compreso tra 1 e 24 ore. I tempi brevi del processo di rigenerazione sono consigliabili con le più alte temperature e viceversa.

30 L'invenzione verrà ulteriormente illustrata con l'aiuto dei seguenti esempi non limitativi.

Esempio 1

Un contenitore cilindrico di purificatore avente un volume di 4 cc con una lunghezza di 4,8 cm ed un diametro di 1,04 centimetri fu riempito con materiali di purificazione diversi, e sottoposto ad un processo di attivazione, secondo lo schema di tabella 1 che indica il materiale e la temperatura di equilibrio durante il processo di attivazione. Nella tabella 1 i parametri in comune per tutti i campioni sono stati omessi, ovvero il tipo di gas fluito durante l'attivazione (azoto), il flusso (0,5 l/min), e la lunghezza complessiva del processo di attivazione (21 ore).

Tabella 1

ID Campione	Materiale	Temperatura di equilibrio (°C)
S1	mezzo di purificazione di N ₂ O a base di nichel: essenzialmente tutto il nichel era in forma di NiO.	200
C1	13X setacci molecolari	200
C2	4A setacci molecolari	200
C3	5A setacci molecolari	200

Il campione 1 era essenzialmente costituito da nichel completamente ossidato (NiO) supportato, poiché prima del processo di attivazione il materiale è stato esposto all'aria. Il nichel usato per il campione S1 aveva un'area superficiale di 180 m²/g.

Tutti i campioni precedenti erano stati esposti ad un flusso di N₂O, 0,1 l/min, contenente circa 50 ppm di CO₂, e l'uscita del purificatore era collegata ad un gascromatografo Trace Analytical RGA5 per determinare che la capacità del purificatore è esaurita, il che significa che la lettura dello strumento ha raggiunto 0,5 ppm.

I risultati di questo test sono riportati in tabella 2, che mostra la capacità di ciascuno dei 4 campioni valutati.

Campione	Capacità(l/l)
S1	1.6
C1	Inferiore a 0.1
C2	Inferiore a 0.1
C3	Inferiore a 0.1

È possibile osservare che i campioni comparativi C1-C3, realizzati con i tre tipi più comuni di setacci molecolari utilizzati nella purificazione di gas per la rimozione di CO₂, hanno una capacità trascurabile verso il biossido di carbonio quando la matrice di gas è N₂O, come indicazione ulteriore dell' imprevedibile comportamento dei mezzi di purificazione quando sono impiegati in diversi matrici gassose.

Esempio 2

Il campione S1, realizzato secondo la presente invenzione, fu sottoposto ad un processo di riattivazione, ossia il processo di attivazione descritto nella tabella 1 venne ripetuto dopo che i mezzi nel contenitore hanno esaurito la loro capacità (la lettura dell'analizzatore collegati a valle ha raggiunto 0,5 ppm). Dopo la riattivazione, la capacità di del campione S1 fu misurata ottenendo lo stesso valore, come prova che il materiale è completamente rigenerabile e compatibile con l'applicazione.

Esempio comparativo 3

Mezzi di purificazione al nichel furono sottoposti ad un trattamento di attivazione che provoca la loro riduzione a nichel, facendo fluire un flusso di azoto con 10% di idrogeno. Dopo aver portato a temperatura ambiente, il purificatore fu esposto a N₂O in una serie di cicli controllati per condizionare il materiale, anche con questa precauzione la temperatura del sistema superò i 250°C, ponendo seri problemi in termini di sicurezza. Questo test mostrano che il mezzo descritto nel precedentemente menzionato brevetto US 6.436.352 non è adatto ad essere utilizzato nella purificazione di protossido d'azoto, in un processo su scala industriale.

RIVENDICAZIONI

1. Metodo per la purificazione di N_2O comprendente l'alimentazione di un flusso gassoso di N_2O ad un contenitore provvisto di una entrata ed una uscita, detto
5 contenitore essendo parzialmente riempito con un materiale di purificazione comprendente ossido di nichel e nichel elementare opzionale, in cui il rapporto in peso tra detto ossido di nichel e detto nichel elementare opzionale è uguale o superiore a 3 e che l'area superficiale di detto ossido di nichel e detto nichel elementare opzionale è uguale o maggiore a $50 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 10 2. Metodo secondo la rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che è effettuato a temperatura ambiente.
3. Metodo secondo le rivendicazioni 1 o 2 in cui detto rapporto in peso tra detto ossido di nichel e detto nichel elementare opzionale è uguale o superiore a 5 e detta area superficiale di detto ossido di nichel e detto nichel elementare opzionale è
15 uguale o maggiore a $100 \text{ m}^2/\text{g}$.
4. Metodo secondo una delle precedenti rivendicazioni in cui detto materiale di purificazione consiste essenzialmente di ossido di nichel.
5. Metodo secondo una delle precedenti rivendicazioni in cui detto materiale di purificazione è supportato.
- 20 6. Metodo secondo la rivendicazione 5 in cui detto materiale di purificazione è supportato su silice amorfa.
7. Purificatore per N_2O rigenerabile a temperatura ambiente comprendente un contenitore avente una entrata ed una uscita, una porzione attiva almeno parzialmente riempita con un materiale di purificazione comprendente ossido di nichel e nichel
25 elementare opzionale, in cui il rapporto in peso tra detto ossido di nichel e detto nichel elementare opzionale è uguale o superiore a 3 e l'area superficiale di detto ossido di nichel e detto nichel elementare opzionale è uguale o superiore a $50 \text{ m}^2/\text{g}$.
8. Purificatore per N_2O rigenerabile a temperatura ambiente secondo la rivendicazione 7 in cui detto rapporto in peso tra detto ossido di nichel e detto nichel
30 elementare opzionale è uguale o superiore a 5 e l'area superficiale di detto ossido di nichel e detto nichel elementare opzionale è uguale o superiore a $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

9. Purificatore per N_2O rigenerabile a temperatura ambiente secondo la rivendicazione 7 in cui detto materiale di purificazione è supportato.

10. Purificatore per N_2O rigenerabile a temperatura ambiente secondo la rivendicazione 9 in cui detto materiale di purificazione è supportato su silice amorfa.

5 11. Purificatore per N_2O rigenerabile a temperatura ambiente secondo la rivendicazione 7 comprendente riscaldatori e un sistema di controllo della temperatura per effettuare la rigenerazione del materiale di purificazione.

10 12. Purificatore per N_2O rigenerabile a temperatura ambiente secondo la rivendicazione 7 in cui la porzione attiva delimita un volume avente una lunghezza L ed una ampiezza W , in cui il rapporto L/W tra detta lunghezza e detta ampiezza è compreso tra 1 e 15.

13. Purificatore per N_2O rigenerabile a temperatura ambiente secondo la rivendicazione 12 in cui il rapporto tra la misura del volume della porzione attiva ed il valore di flusso di N_2O è compreso tra 0,2 e 4 litri/(m³/ora).

15 14. Purificatore per N_2O rigenerabile a temperatura ambiente secondo la rivendicazione 7 o 9 in cui almeno il 30% di detto volume della porzione attiva è riempito con detto materiale di purificazione.

20 15. Purificatore per N_2O rigenerabile a temperatura ambiente secondo la rivendicazione 14 in cui almeno il 60% di detto volume della porzione attiva è riempito con detto materiale di purificazione.

16. Purificatore per N_2O rigenerabile a temperatura ambiente secondo la rivendicazione 15 in cui detto volume della porzione attiva è sostanzialmente completamente riempito con detto materiale di purificazione.

25 17. Sistema purificatore per N_2O rigenerabile a temperatura ambiente comprendente un condotto per gas ed i suoi controlli automatici ed almeno due purificatori per N_2O rigenerabili secondo la rivendicazione 7.

CLAIMS

1. Method for the purification of N_2O comprising feeding a N_2O gaseous stream to a vessel having an inlet and outlet, said vessel being at least partially filled with a purification material comprising nickel oxide and optional elemental nickel, wherein the weight ratio between said nickel oxide and said optional elemental nickel is equal or higher than 3 and the surface area of said nickel oxide and said optional elemental nickel is equal or higher than $50 \text{ m}^2/\text{g}$.
2. Method according to the preceding claim, characterized in that it is carried out at room temperature.
3. Method according to claim 1 or 2 wherein said weight ratio between said nickel oxide and said optional elemental nickel is equal or higher than 5 and said surface area of said nickel oxide and said optional elemental nickel is equal or higher than $100 \text{ m}^2/\text{g}$.
4. Method according to one of the previous claims wherein said purification material essentially consists of nickel oxide.
5. Method according to one of the previous claims wherein said purification material is supported.
6. Method according to claim 5 wherein said purification material is supported on amorphous silica.
7. Room temperature regenerable N_2O purifier comprising a vessel having an inlet and outlet, an active portion being at least partially filled with a purification material comprising nickel oxide and optional elemental nickel, wherein the weight ratio between said nickel oxide and said optional elemental nickel is equal or higher than 3 and the surface area of said nickel oxide and said optional elemental nickel is equal or higher than $50 \text{ m}^2/\text{g}$.
8. Room temperature regenerable N_2O purifier according to claim 7 wherein said weight ratio between said nickel oxide and said optional elemental nickel is equal or higher than 5 and the surface area of said nickel oxide and said optional elemental nickel is equal or higher than $100 \text{ m}^2/\text{g}$.
9. Room temperature regenerable N_2O purifier according to claim 7 wherein

said purification material is supported.

10. Room temperature regenerable N₂O purifier according to claim 9 wherein said purification material is supported on amorphous silica.
11. Room temperature regenerable N₂O purifier according to claim 7 comprising heaters and temperature control for carrying out the regeneration of purification material.
12. Room temperature regenerable N₂O purifier according to claim 7 wherein the active portion delimits a volume having a length L and a width W, wherein the ratio L/W between said length and said width is comprised between 1 and 15.
13. Room temperature regenerable N₂O purifier according to claim 12 wherein the ratio between measure of the active portion volume and value of the N₂O flow is comprised between 0,2 and 4 liter/(m³/hour).
14. Room temperature regenerable N₂O purifier according to claims 7 or 9 wherein at least 30% of said active portion volume is filled with said purification material.
15. Room temperature regenerable N₂O purifier according to claim 14 wherein at least 60% of said active portion volume is filled with said purification material.
16. Room temperature regenerable N₂O purifier according to claim 15 wherein said active portion volume is substantially completely filled with said purification material.
17. Room temperature regenerable N₂O purifier system comprising a gas manifold and its automatic controls and at least two regenerable N₂O purifiers according to claim 7.